Experimenteller Beitrag zum Rechts-Links-Problem

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

OTTO BITTERLIN

aus Rünenberg (Baselland)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1942

Experimenteller Beitrag zum Rechts-Links-Problem

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

OTTO BITTERLIN

aus Rünenberg (Baselland)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1942

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *P. Ruggli.*

Basel, den 4. November 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*

Dekan.

Herrn *Otto Bitterlin* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 4. Nov. 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 4. Nov. 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Experimenteller Beitrag zum Rechts-Links-Problem

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Band XXII, Heft 3, S. 701, 1939 und Band XXIII, Heft 1, S. 207, 1940.

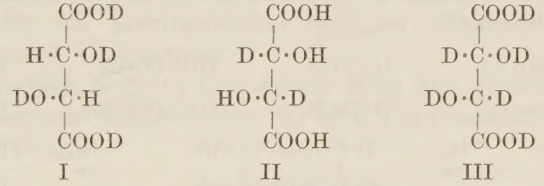
MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0133

Beiträge zur Chemie der Deuteriumverbindungen.
Über die Darstellung von Glyoxal-d_2, trans-Äthylen-d_2-dicarbonsäure und *d,l*-1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsäure-(1,2).

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über die Eigenschaften von Deuteriumverbindungen[1]) schien es uns interessant, die verschiedenen „isotopen" Weinsäuren herzustellen und zu untersuchen. Diese Deuteriumformen der Weinsäure boten eine besonders günstige Möglichkeit, an reinem Material die Abhängigkeit der optischen Drehung[2]) und anderer charakteristischer Konstanten von der Zahl und der Stellung der Deuteriumatome in der Molekel zu ermitteln. Von den möglichen isotopen Formen



I II III

ist die Verbindung (I), 1,2-Dioxy-d_2-äthan-dicarbonsäure-d_2-(1,2) leicht durch einfaches Umkrystallisieren von Weinsäure aus Deuteriumoxyd zu erhalten, da sowohl der Wasserstoff der Hydroxyl- als auch der der Carboxyl-Gruppen sofort austauscht. Schwieriger ist Verbindung (II) 1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsäure-(1,2) herzustellen, da die C—H-Bindungen austauschbeständig sind und somit eine Art Totalsynthese notwendig wird. Die bei einer solchen Synthese zuerst entstehende *d,l*-Form lässt sich in diesem Falle durch die von *L. Pasteur*[3]) entdeckte Spontanspaltung von Salzen in einfacher Weise in die reinen optisch-aktiven Formen überführen. Die Verbindung (III) 1,2-Dioxy-d_2-äthan-d_2-dicarbonsäure-d_2-(1,2) ist aus der Verbindung (II) leicht durch Krystallisation aus Deuteriumoxyd zu gewinnen.

[1]) *H. Erlenmeyer* und *H. Lobeck*, Helv. **18**, 1465 (1935); *H. Erlenmeyer* und *Hans Gärtner*, Helv. **19**, 145, 331 (1936); *H. Erlenmeyer, H. Lobeck, H. Gärtner* und *A. Epprecht*, Helv. **19**, 336 (1936); *H. Erlenmeyer, H. Lobeck* und *A. Epprecht*, Helv. **19**, 793 (1936); *H. Erlenmeyer* und *A. Epprecht*, Helv. **19**, 1056 (1936); *H. Erlenmeyer* und *H. Schenkel*, Helv. **19**, 1169, 1199 (1936); *H. Erlenmeyer, W. Schönauer* und *H. Süllmann*, Helv. **19**, 1376 (1936); *H. Erlenmeyer* und *H. Lobeck*, Helv. **20**, 142 (1937); *H. Erlenmeyer, H. O. L. Fischer* und *E. Baer*, Helv. **20**, 1012 (1937); *H. Erlenmeyer*, Z. El. Ch. **44**, 8 (1938).

[2]) Eine Zusammenstellung bisheriger Untersuchungen „Deuterium and optical activity", *Ch. Buchanan*, Chem. & Ind., **57**, 748 (1938).

[3]) Ann. chim. [3] **24**, 442 (1848); **28**, 56 (1850).

Interessant war demnach besonders die Darstellung der Verbindung (II). Die Schwierigkeiten der Synthese einer solchen Deuteriumverbindung bestehen neben der Seltenheit des Ausgangsmaterials einmal darin, dass die Herstellung der C—D-Bindungen in einer Reaktion erfolgen muss, bei der keine austauschbaren Wasserstoffatome im Reaktionssystem zugegen sind und sodann darin, dass bei der weiteren Verarbeitung keine konzentrierten starken Säuren oder Laugen zur Verwendung kommen dürfen, da sonst die Isotopenreinheit durch partiellen Austausch der C—D-Bindungen gefährdet ist.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben für eine solche Totalsynthese der Traubensäure sind zumeist zu qualitativ gehalten, um einen direkten Weg daraus ableiten zu können. Wir haben daher, bevor wir uns für eine bestimmte Synthese mit Deuterium entschlossen, um Anhaltspunkte zu gewinnen, einige Vorversuche mit den entsprechenden Wasserstoffverbindungen durchgeführt. Solche orientierenden Versuche wurden nach den folgenden vier Verfahren ausgeführt, die wir hier zur besseren Übersicht mit dem Einsatz von Deuterium schreiben:

1) $\begin{matrix}CD\\|||\\CD\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot J\\||\\D\cdot C\cdot J\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot CN\\||\\D\cdot C\cdot CN\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot COOH\\||\\D\cdot C\cdot COOH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\\|\\D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\end{matrix}$

2) $\begin{matrix}O{=}C\cdot COOR\\|\\O{=}C\cdot COOR\end{matrix} \xrightarrow{D_2} \begin{matrix}D\cdot C\cdot (OD)\cdot COOR\\|\\D\cdot C\cdot (OD)\cdot COOR\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\\|\\D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\end{matrix}$

3) $\begin{matrix}CD\\|||\\CD\end{matrix} \xrightarrow{O_3} \begin{matrix}D\cdot C{=}O\\|\\D\cdot C{=}O\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot (OH)\cdot CN\\|\\D\cdot C\cdot (OH)\cdot CN\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\\|\\D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\end{matrix}$

4) $\begin{matrix}C\cdot COOR\\|||\\C\cdot COOR\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot COOR\\||\\D\cdot C\cdot COOR\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot COOH\\||\\D\cdot C\cdot COOH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\\|\\D\cdot C\cdot (OH)\cdot COOH\end{matrix}$

1. Verfahren.

Der erste Weg erwies sich als unvorteilhaft, indem die Überführung des Acetylendijodids in das Dicyanid[1]) nur mit schlechter Ausbeute durchzuführen ist.

2. Verfahren.

Die direkte Reduktion eines Diketo-bernsteinsäure-esters ist noch nicht beschrieben worden. Von *Kekulé*[2]) wurde das Dihydrat der Säure, die Dioxyweinsäure, in alkalischer und saurer Lösung reduziert und Tartronsäure neben einem Gemisch von Mesoweinsäure und Traubensäure erhalten.

[1]) *H. Biltz*, B. **30**, 1207 (1897), *E. H. Keiser* und *McMaster*, Am. **46**, 518 (1911), *J. Jennen*, Bull. Acad. roy. Belg. [5] **22**, 1169 (1936).

[2]) A. **221**, 238 (1883).

Um katalytische Reduktionsversuche mit Diketo-bernsteinsäureester durchzuführen, wurde aus Weinsäure über Dinitroweinsäure → Dioxyweinsäure der Diketo-bernsteinsäure-diäthylester[1]) vom Siedepunkt 103° bei 5 mm hergestellt.

5,25 g Diketo-bernsteinsäure-diäthylester, in 20 cm³ trockenem Essigester gelöst, werden in Gegenwart von 0,2 g Platinoxydkatalysator[2]) mit Wasserstoff bei 20° geschüttelt. Nach 9 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Die Aufarbeitung gab nach Abtrennung des Katalysators und des Lösungsmittels bei der Destillation in der Hauptsache Mesoweinsäure-diäthylester, der nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 55° schmilzt. Aus der geringen Menge von Flüssigkeit, die den aus dem Destillat sich abscheidenden Krystallen anhaftet, konnte nach der Verseifung Traubensäure in der Form des Calciumsalzes erhalten werden.

Ein Versuch mit Eisessig als Lösungsmittel — im Falle einer Deuterierung durch CH_3COOD zu ersetzen — ergab gleichfalls vorwiegend Mesoweinsäure-diäthylester vom Smp. 55°.

Auch bei der Hydrierung in einem Gemisch von Essigester und Dimethylanilin als Lösungsmittel resultiert Mesoweinsäure-diäthylester in grossem Überschuss.

Die Versuche zeigen, dass dieser Weg der direkten Hydrierung des Diketo-bernsteinsäure-esters für eine Traubensäuresynthese nicht in Betracht kommt.

3. Verfahren.

Von *A. Wohl* und *K. Bräunig*[3]) wurde beobachtet, dass Ozon in grösserer Verdünnung mit Acetylen unter Bildung von Glyoxal reagiert. Durch fein verstäubtes Wasser und durch Wasserdampf wird das Reaktionsprodukt niedergeschlagen und kann aus der wässrigen Lösung isoliert werden.

Da Acetylen in Gegenwart von Basen oder starken Säuren Wasserstoff austauscht[4]), war es nicht sicher, ob die C—D-Bindungen des Acetylens bzw. des Glyoxals die angegebene Behandlung ohne Austausch überstehen. Nach Vorversuchen mit C_2H_2 haben wir daher eine Glyoxalsynthese mit C_2D_2 durchgeführt. Es wurde ein 15 Liter fassender Glasrezipient mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt, sodass die Konzentration des Ozons 0,0075 g im Liter betrug. 250 cm³ Acetylen-d_2, aus Calciumcarbid[5]) und Deuteriumoxyd gewonnen, wurden langsam eingeleitet und anschliessend, den Angaben von

[1]) *Anschütz* und *E. Parlato*, B. **25**, 1976 (1892).

[2]) *R. Adams*, Am. Soc. **44**, 1397 (1922); **45**, 2171 (1923).

[3]) Ch. Z. **44**, 157 (1920).

[4]) *Reyerson* und *Gillespie*, Am. Soc. **58**, 282 (1936).

[5]) Wir möchten auch an dieser Stelle den Elektrizitätswerken und Chemischen Fabriken *Lonza* für die Überlassung eines reinen Calciumcarbid-Präparates unseren besten Dank sagen.

Wohl und *Bräunig* folgend, Wasser verstäubt und Wasserdampf zugeführt. Das im kondensierten Wasser gelöste Glyoxal wurde als Phenylhydrazon[1]) gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein reines Produkt. Die Isotopenanalyse[2]) ergab

0,0932 g Substanz gaben 0,0078 g D_2O, woraus sich die Zahl der D-Atome in der Molekel ergibt zu $x = 1{,}98$.

Die Verbindung $C_{14}\,H_{12{,}02}\,D_{1{,}98}\,N_4$ schmilzt bei 170—171°

Das Ergebnis der Isotopenanalyse zeigt, dass auf diesem Wege ein sehr reines Glyoxal-d_2 zu erhalten ist.

Die weitere Verarbeitung, d. i. Überführung in die Bisulfitverbindung, Gewinnung der Cyanhydrinverbindung und Verseifung zur Traubensäure[3]) haben wir mit dem aus gewöhnlichem Acetylen gewonnenen Produkt durchgeführt. Die Ausbeute an Traubensäure bezogen auf Deuteriumoxyd als Ausgangsmaterial, ist jedoch bei dieser Reaktionsfolge schlechter als im folgenden vierten Verfahren.

4. Verfahren.

Dieser von uns zur Herstellung von Fumarsäure-d_2 und Traubensäure-d_2 benutzte Weg verwendet die Angaben von *E. Ott* und *R. Schröter*[4]) über die Halbhydrierung von Acetylenderivaten. *Ott* und *Schröter* haben bereits Acetylendicarbonsäure in Äther und den Diäthylester in Alkohol reduziert. Der für diese Halbhydrierungen geeignete Katalysator Palladium auf Tierkohle[5]) wurde nach Angabe dieser Autoren hergestellt.

Bei den Vorversuchen ergaben die katalytischen Reduktionen des Acetylen-dicarbonsäure-dimethylesters in Methylalkohol als Lösungsmittel besonders gute Resultate. Da jedoch die Gefahr bestand, dass Deuterium in Gegenwart eines Metallkatalysators mit dem Hydroxylwasserstoff des Methylalkohols austauscht[6]), wurde zuerst ein orientierender Deuterierungsversuch mit Acetylen-dicarbonsäureester in Methanol ausgeführt.

Das Deuterium für diesen und die folgenden Versuche gewannen wir aus 99,6-proz. Deuteriumoxyd durch vorsichtiges Destillieren auf Natriummetall. Das Gas wurde in Glasgasometern mit Wasser als Sperrflüssigkeit aufbewahrt.

2 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in 10 cm^3 Methanol gelöst wurden in einer Schüttelente bei Zimmertemperatur deuteriert. Nach 30 Minuten war die berechnete Menge Deuterium aufgenommen.

[1]) *E. Fischer*, B. **17**, 573 (1884), gibt als Smp. 169—170° an.

[2]) *H. Erlenmeyer* und *H. Gärtner*, Helv. **19**, 129 (1936).

[3]) *A. C. G. Newman* und *H. L. Riley*, Soc. **1933**, 45. [4]) B. **60**, 624 (1927).

[5]) Andere Katalysatoren für Halbhydrierungen geben an *R. Kuhn* und *K. Wallenfels*, B. **71**, 1889 (1938) und *R. Paul* und *G. Hilly*, C. r. **206**, 608 (1938); *M. Bourguel*, C. r. **180**, 1753 (1925).

[6]) Über die Austauschreaktion von Deuterium mit Wasser siehe *A.* und *L. Farkas*, Faraday **30**, 1071 (1934); *J. Horiuti* und *M. Polanyi*, Nature **132**, 819 (1933).

Das Deuterierungsprodukt wurde einer Destillation unterworfen. Die bei 30 mm zwischen 103—115° übergehende und zu Krystallen erstarrende Fraktion wurde getrennt aufgefangen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden einheitliche Krystalle erhalten, von denen ein Teil durch eine Sublimation im Vakuum für die Isotopenanalyse noch weiter gereinigt wurde. Diese Isotopenanalyse ergab 1,7 Atome *D* in der Molekel woraus folgt, dass das zur Deuterierung kommende Deuterium infolge der Austauschreaktion

$$CH_3OH + D_2 \rightleftarrows CH_3OD + HD$$

in Gegenwart von Palladium bereits mit Wasserstoff verdünnt ist.

Für die eigentliche Synthese einer isotopenreinen Fumarsäure wurde daher Essigester als Lösungsmittel bei der Deuterierung benutzt. Die Deuterierung verläuft langsamer und bei der Aufarbeitung erhält man neben dem krystallisierten Fumarsäure-dimethylester noch eine flüssige Fraktion. Es wurden in drei Ansätzen je 10 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in 10 cm³ Essigester gelöst deuteriert. Die berechnete Menge Deuterium war jeweils nach 9 Stunden aufgenommen. Da bei der Reduktion ein Gemisch der Ester von Malein- und Fumarsäure gebildet wird, und die weitere Verarbeitung vom Fumarsäure-ester ausgeht, wurde zur Überführung von gebildetem Maleinsäure-ester in Fumarsäure-ester das vom Katalysator und vom Lösungsmittel befreite Reduktionsprodukt nach *R. Anschütz*[1]) mehrere Stunden mit Spuren von Jod zum Sieden erhitzt und erst anschliessend eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Von dem isolierten und umkrystallisierten Fumarsäure-dimethylester wurde eine Probe durch Sublimation im Vakuum gereinigt und zur Isotopenanalyse gebracht.

0,1014 g Subst. gaben 0,0136 g D_2O, woraus sich die Zahl der D-Atome in der Molekel zu x = 1,97 ergibt.

Fumarsäure-dimethylester von der Formel $C_6H_{6,03}D_{1,97}O_4$ schmilzt bei 105,5° gegenüber 102° für $C_6H_8O_4$[2]).

Für die weitere Verarbeitung der Fumarsäure zu Traubensäure wurde der gewonnene Fumarsäure-d_2-dimethylester in Portionen von 4 g durch mehrstündiges Kochen mit einer Lösung von 5,5 cm³ 0,2-n. Salpetersäure in 40 cm³ Wasser verseift. Die beim Abkühlen sich ausscheidende Fumarsäure-d_2 wird aus Wasser umkrystallisiert.

Die Oxydation der Fumarsäure zu Traubensäure wurde in Anlehnung an die Angaben von *K. A. Hofmann, O. Ehrhart* und *O. Schneider*[3]) durch Chlorsäure in Gegenwart von Osmiumtetroxyd vorgenommen. 3,5 g Fumarsäure-d_2 in einer Lösung von 4,8 g Natriumchlorat in 40 cm³ Wasser werden mit Natriumcarbonat zur

[1]) B. **12**, 2283 (1879).
[2]) *R. Anschütz*, loc. cit. [3]) B. **46**, 1667 (1913).

Hälfte neutralisiert und nach Zusatz von 0,015 g Osmiumtetroxyd während 48 Stunden auf 40—45° erwärmt.

Für die Gewinnung der Traubensäure haben wir nach der Filtration der Lösung die vorhandenen Säuren mit Bleiacetat gefällt und aus den isolierten, mit Wasser gewaschenen Bleisalzen durch Behandeln mit Ammoniaklösung das traubensaure Salz gelöst und durch Filtration von ungelösten Bleisalzen befreit. Nach der Vertreibung von überschüssigem Ammoniak durch Erwärmen wurde durch Essigsäure das Bleisalz der Traubensäure wieder gefällt. Das in Wasser suspendierte Salz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Bleisulfid befreiten Lösung scheiden sich beim Einengen Krystalle von Traubensäure ab. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde eine Verbindung ohne Krystallwasser[1]) vom Smp. 204—205° erhalten. Ein anderer Teil der Traubensäure wurde in wässriger Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak in das schwerlösliche saure traubensaure Ammoniumsalz verwandelt.

Isotopenanalysen wurden von zwei Substanzen ausgeführt, die in zwei getrennten Arbeitsgängen gewonnen waren. Zur Analyse kam von einem Versuch die aus Alkohol krystallisierte wasserfreie Traubensäure, vom zweiten Versuch das saure Ammoniumsalz.

Versuch 1: Traubensäure wasserfrei,
0,1060 g Subst. gaben 0,0136 g D_2O
entsprechend einem Wert von $x = 1{,}95$

Versuch 2: Ammoniumbitartrat
0,0649 g Subst. gaben 0,0073 g D_2O
entsprechend einem Wert von $x = 1{,}90$

Aus den Isotopenanalysen ergeben sich für die erhaltenen Präparate von *d,l*-1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsäure-(1,2) die Formeln

Versuch 1: $C_4H_{4,05}D_{1,95}O_6$
Versuch 2: $C_4H_{4,1}D_{1,9}O_6$

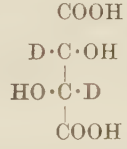
Über Eigenschaften der Salze und der optischen Antipoden dieser Säure werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

Wir möchten auch an dieser Stelle dem Kuratorium der *Ciba*- und *J. Brodbeck-Sandreuter*-Stiftung für die Unterstützung der Untersuchungen unseren verbindlichsten Dank sagen.

[1]) *Perkin*, Soc. **51**, 367.

Beiträge zur Chemie der Deuteriumverbindungen.
Zur Kenntnis des optisch-aktiven Natrium-Ammonium-Salzes der 1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsäure-(1,2).

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) hatten wir über die Darstellung der *d,l*-1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsäure-(1,2) auf dem Wege einer Totalsynthese berichtet. Diese Verbindung bietet in der optisch-aktiven Form die Möglichkeit, den Einfluss, den ein Ersatz der C—H-Bindungen durch C—D-Bindungen an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen auf die optische Aktivität ausübt, zu untersuchen. Ein solcher Vergleich war von Interesse, da die bisher vorgenommenen Substitutionen von Wasserstoff durch Deuterium für vergleichende Messungen an asymmetrischen Verbindungen nicht C—H-Bindungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms betrafen[2]).



Die Spaltung der *d,l*-Säure in optisch aktive Antipoden durch die übliche, fraktionierte Krystallisation von diastereomeren Salzpaaren ist nicht geeignet, da die Gewissheit, hierbei optisch vollständig einheitliches Material zu erhalten, nur schwierig zu gewinnen ist. Für Traubensäure fand nun *L. Pasteur*[3]) in seinen klassischen Untersuchungen, dass vom Natrium-Ammonium-Salz oberhalb 27° das Racemat auskrystallisiert, unterhalb 27° aber sich die optischen Antipoden in getrennten Krystallen von der Formel $C_4H_4O_6Na(NH_4) + 4\ H_2O$ abscheiden, die dann durch Auslese isoliert werden können.

Nach den Angaben von *L. Pasteur* haben wir daher unsere *d,l*-1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsäure-(1,2) in das Natrium-Ammonium-Salz verwandelt und zur Krystallisation gebracht. Entsprechende Versuche mit gewöhnlicher Traubensäure lieferten uns das Vergleichsmaterial. Die Krystallisationen erfolgten in kleinen *Erlenmeyer*-Kolben im Exsikkator über konz. Schwefelsäure bei 15°. Es konnten auf diese Weise schöne, einheitliche Krystallindividuen von 0,3 bis 0,1 g gezüchtet werden.

[1]) *H. Erlenmeyer, O. Bitterlin* und *H. M. Weber*, Helv. **22**, 701 (1939).

[2]) Eine Zusammenstellung bisheriger Untersuchungen gibt *Ch. Buchanan*, „Deuterium and optical activity", Chem. and Ind. **57**, 748 (1938).

[3]) Ann. chim. [3] **24**, 442 (1848); **28**, 56 (1850).

Die optischen Messungen wurden mit den Natrium-Ammonium-Verbindungen direkt in wässrigen Lösungen vorgenommen und ergaben für verschiedene Krystalle der Deuterium- und der gewöhnlichen Verbindung für die spezifische Drehung mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}3^0$ folgende Werte[1]):

$C_4H_2D_2O_6NaNH_4$ $[\alpha]_D^{20} = 31{,}48^0$; $31{,}69^0$; $31{,}55^0$, daraus $[M]_D^{20} = 60{,}33^0$

$C_4H_4O_6NaNH_4$ $[\alpha]_D^{20} = 32{,}75^0$; $32{,}98^0$, daraus $[M]_D^{20} = 62{,}14^0$

Die Ergebnisse zeigen, dass der Ersatz der CH-Gruppen in dem Natrium-Ammoniumsalz der Weinsäure durch C—D-Gruppen einen messbaren Einfluss auf die optische Aktivität ausübt.

Messungen.

Die Messungen[2]) wurden bei 20^0 in einem 0,5 dm-Rohr vorgenommen. Zur Berechnung der spezifischen Drehung nach der Formel

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d_4^t} = \frac{\alpha \cdot G}{l \cdot S \cdot d_4^t}$$

wurde G das Gesamtgewicht, S das Gewicht der Substanz wasserfrei und d_4^t die Dichte der Lösung bestimmt.

I. *d*-1,2-Dioxy-äthan-d_2-dicarbonsaures-(1,2)-Natrium-Ammonium.

1) Ein Krystall von 0,1715 g — entsprechend 0,1245 g wasserfreie Substanz — wurde in 1,2334 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\,1{,}47^0 \cdot 1{,}4049}{0{,}5 \cdot 0{,}1245 \cdot 1{,}0533} = +\,31{,}48^0 \pm 0{,}3^0$$

2) Ein Krystall von 0,0936 g — entsprechend 0,0680 g wasserfreie Substanz — wurde in 0,9906 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\,1{,}03^0 \cdot 1{,}0842}{0{,}5 \cdot 0{,}0680 \cdot 1{,}0367} = +\,31{,}69^0 \pm 0{,}3^0$$

3) Ein Krystall von 0,0904 g — entsprechend 0,0657 g wasserfreie Substanz — wurde in 0,9439 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\,1{,}04^0 \cdot 1{,}0343}{0{,}5 \cdot 0{,}0657 \cdot 1{,}0385} = +\,31{,}55^0 \pm 0{,}3^0$$

---

[1]) *Landolt* gibt $[\alpha]_D^{20}$ 32,65° an. B. **6**, 1076 (1873). Die Konzentrationen sind annähernd gleich gehalten. Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration ist hier, wie Versuche zeigten, zu vernachlässigen. Siehe auch *Landolt*, „Das optische Drehungsvermögen“ (1898), S. 193 und 194.

[2]) Wir möchten auch an dieser Stelle Fräulein Dr. *M. Schärer* für ihre Hilfe bei den optischen Messungen danken.

II. *d*-weinsaures Natrium-Ammonium.

1) Ein Krystall von 0,2952 g — entsprechend 0,2138 g wasserfreie Substanz — wurde in 2,0841 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 1{,}55^0 \cdot 2{,}3793}{0{,}5 \cdot 0{,}2138 \cdot 1{,}0535} = + 32{,}75^0 \pm 0{,}3^0$$

2) Ein Krystall von 0,3128 g — entsprechend 0,2265 g wasserfreie Substanz — wurde in 2,2093 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 1{,}56^0 \cdot 2{,}5221}{0{,}5 \cdot 0{,}2265 \cdot 1{,}0535} = + 32{,}98^0 \pm 0{,}3^0$$

Curriculum vitae.

Am 4. August 1912 als Sohn des Otto Bitterlin, Postangestellter, und seiner Gattin Amalia Maria, geborene Dagasso, in Basel geboren, besuchte ich, *Otto Bitterlin*, von Rünenberg (Baselland), in Allschwil die Primar- und Sekundarschule.

Darauf absolvierte ich in Basel das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1931 das Maturitätszeugnis erwarb.

Anschliessend begann ich das Chemiestudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und legte Ende Sommersemester 1933 die Prüfung in anorganischer und analytischer Chemie ab.

Vom Wintersemester 1933/34 bis Wintersemester 1935/36 arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe im organisch-chemischen Laboratorium und bestand im November 1935 das Vorexamen in organischer Chemie.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer begann ich dann die Dissertation.

Nachdem ich seit dem Frühjahr 1940 als Hilfsassistent tätig war, bin ich nun seit April 1941 Unterrichtsassistent an der Anstalt für anorganische Chemie.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika bzw. Seminare folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. Fischer, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, J. Handschin, W. Merian, H. Mohler, K. Nef, P. Ruggli, H. Rupe, O. Schüepp, G. Senn, W. Vischer, M. Wehrli und L. Zehnder.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Meinen besonderen Dank möchte ich aber meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für seine unermüdlichen Ratschläge und Anregungen, sowie auch Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für das mir erwiesene Wohlwollen aussprechen.